

Process for ion exchange in liquids.

Patent Number: ⌘ EP0013912, B1
Publication date: 1980-08-06
Inventor(s): LADENDORF PETER DR-ING; ARION NICOLAE M DIPL-ING
Applicant(s):: LADENDORF PETER DR ING; ARION NICOLAE M DIPL ING
Requested Patent: ⌘ DE2902218
Application Number: EP19800100123 19800111
Priority Number(s): DE19792902218 19790120
IPC Classification: B01J47/10 ; B01J49/00
EC Classification: B01J47/10
Equivalents: ZA8000264

Abstract

1. Process for discontinuous ion exchange in liquids on a fixed resin bed, wherein the resin is charged in a short cycle in a charging column (1, 31, 67, 96, 97) in downward flow or in upward flow, after charging is removed at the bottom of the charging column and is introduced into a regenerating column (2, 32, 74, 98) for external regeneration in downward flow and is washed in usual manner, after which the regenerated, washed and optionally back-flushed resin is removed at the bottom of the regenerating column and is transferred back into the charging column, characterized in that regeneration takes place with elimination of the Donnan exclusion effect highly concentrated regeneration media in counter flow, wherein the volume of the concentrated regeneration medium amounts to at least 1/4 of the interstitial volume of the resin bed and the forward and return transfer of the resin takes place in a compact condition and without disturbing of the respective charging zones and concentration fronts within the resin charge.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80100123.1

51 Int. Cl.³: **B 01 J 47/10, B 01 J 49/00**

22 Anmeldetag: 11.01.80

30 Priorität: 20.01.79 DE 2902218

71 Anmelder: **Bran & Lübbe Wasseraufbereitungstechnik GmbH, Werkstrasse 4, D-2000 Norderstedt (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.08.80
Patentblatt 80/16

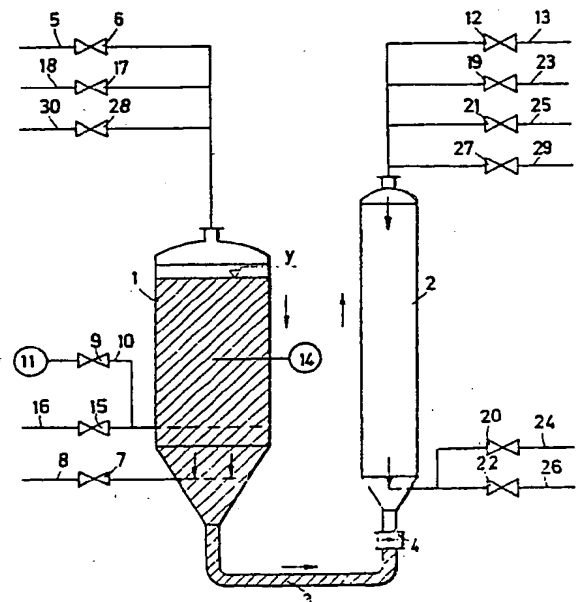
72 Erfinder: **Arlon, Nicolai, Dipl.-Ing., Groplus-Ring 36, D-2000 Hamburg 60 (DE)**
Erfinder: **Ladendorf, Peter, Dr.-Ing., Bataverweg 21, D-2000 Hamburg 61 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE**

74 Vertreter: **Glawe, Richard, Dr. Dipl.-Ing. et al, Glawe, Deifs, Moll & Partner Rothenbaumchaussee 58, D-2000 Hamburg 13 (DE)**

54 Verfahren und Vorrichtung zum Ionenaustausch in Flüssigkeiten.

57 Die Erfindung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zum Ionenaustausch in Flüssigkeiten an einem Harzfest-fett im Kurztrakt mit Gegenstromregenerierung, wobei das Harz in mindestens einer Beladungskolonne (1, 6, 96, 97; 31) im Abstrom oder Aufstrom oder im Doppelstrom beladen wird. Das beladene Harz wird am Boden der Beladungskolonne abgenommen und in eine Regenerierkolonne (2, 74, 98; 32) überführt, wo es extern im Gegenstrom und zugleich im Abstrom oder im Doppelstrom regeneriert und gewaschen wird. Das regenerierte und gewaschene Harz wird am Boden der Regenerierkolonne abgenommen und in die Beladungskolonne zurücktransportiert. Hin- und Rücktransport des Harzes erfolgen im weitgehend kompakten Zustand des Harzes und bei minimaler Durchmischung der Harzschüttung. Die Regenerierung des Harzes kann mit hochkonzentrierten Regenerierungsmitteln erfolgen.



ACTURUM AG

EP 0 013 912 A1

Bran & Lübbe Wasseraufbereitungstechnik
GmbH, 2000 Norderstedt

Verfahren und Vorrichtung zum Ionen-
austausch in Flüssigkeiten

9513/80 EU
M/ad-ab

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Ionenaustausch in Flüssigkeiten an einem Harzfestbett im Kurztakt mit externer Gegenstromregenerierung, wobei das Harz beladen, regeneriert, gewaschen und gegebenenfalls rückgespült wird. Die Erfindung betrifft weiterhin Vorrichtungen zur Durchführung der vorgenannten Verfahren.

Kurztaktverfahren zum Ionenaustausch mit interner Gegenstromregeneration sind bekannt, z.B. aus "Jahrbuch der Wasserchemie", 39. Band, 1972, Seite 349 ff.

Es sind weiterhin verschiedene Verfahren und Vorrichtungen zum Ionenaustausch bekannt, bei denen die Beladung im Auf- bzw. Abstrom und die Gegenstromregeneration des beladenen Harzes im Ab- bzw. Aufstrom erfolgt. Bei den hierfür bekannten Vorrichtungen erfolgen die für die Ionenaustauschtechnik typischen Maßnahmen, nämlich Beladung, Rückspülung, Regeneration, Wäsche und dergleichen nacheinander in der gleichen Kolonne.

Die Investitions- und Betriebskosten für Ionenaustauschanlagen hängen zwar nicht ausschließlich, aber doch wesentlich von der Dauer und dem Wirkungsgrad der Regeneration ab. Da die kinetischen und hydraulischen Gegebenheiten bei der Beladung gänzlich andere als bei der Regeneration sind, bieten die bekannten Ionenaustauschkolonnen, die zur Gewährleistung optimaler Bedingungen bei der Beladung dimensioniert sind, für die Maßnahmen der Regeneration und Wäsche schlechte hydraulische und kinetische Bedingungen.

Die bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Ionenaustausch am Festbett weisen die folgenden Nachteile auf:

1. Die Ausbildungen der Geometrie des Harzbettes in den Ionenaustauschkolonnen sind so bemessen, daß für die Beladung optimale hydraulische Bedingungen gewährleistet sind, z.B. eine spezifische Belastung in der Größenordnung von $20-50 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^3_{\text{H}}$ und eine Höhe der Harzschicht von 1000-2000 mm. Dies bedeutet erfahrungsgemäß, daß das Volumen des Regeneriermittels ca. 100% des Harzvolumens (Schüttvolumen) betragen muß. Dies wiederum zwingt zu einer Verdünnung des Regeneriermittels auf eine schwache Konzentration (1-3 M), z.B. 3-10% HCl, 2-5% NaOH, 6-15% HNO_3 , 10% NaCl.

2. Vorgenannte Regeneriermittelkonzentrationen erfordern Kontaktzeiten von 20-40 Minuten. Die spezifischen Belastungen sind bei der Regeneration mit $2-5 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^3_{\text{H}}$ somit bescheiden. Als Folge hieraus beträgt die Dauer der Regeneration und Wäsche im allgemeinen mehr als 90 Minuten.

3. Da es wichtig ist, daß man eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeiten beim Durchqueren des Harzbettes erreicht, und zwar sowohl bei der Beladung als auch bei der Regeneration, und dies bei einer Schwankung der Durchsatzmenge von mindestens 10:1, sind spezielle Verteilungssysteme erforderlich. Die bestehenden Ionenaustauschkolonnen, die mit klassischen Filterböden ausgerüstet sind, weisen deshalb und notgedrungen schlechte Bedingungen für die gleichförmige Verteilung des Regeneriermediums auf.

4. In der Folge bestehen mangelhafte hydraulische Bedingungen für die Verdrängung und das Auswaschen der Regenerierlösung, was zu erhöhtem inneren Wasserverbrauch führt.

5. Die nutzbare Kapazität (NK) der regenerierten Ionenaustauschharze ist als Folge zu niedriger Regeneriermittelkonzentrationen oftmals niedrig.

Das Verfahren und die Vorrichtung der Erfindung sind auf die Beseitigung der obigen Nachteile gerichtet. Dabei wird insbesondere die Dauer der Regenerier- bzw. Verdrängungs- und Waschoperation auf ein Minimum herabgesetzt. Gleichzeitig erfolgt die Regeneration und Wäsche des beladenen Harzes unter optimalen hydraulischen und kinetischen Bedingungen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird das Harz in einer Beladungskolonne im Abstrom oder Aufstrom beladen, nach Beladung am Boden der Beladungskolonne abgenommen und derart in eine Regenerierkolonne eingeführt, daß dort extern im Gegenstrom und zugleich im Abstrom regeneriert sowie gewaschen wird, wo-

nach das regenerierte und gewaschene Harz in gleicher Weise, d.h. über den Boden der Regenerierkolonne in die Beladungskolonne zurücktransportiert wird, wobei Hin- und Rücktransport des Harzes in weitgehend kompaktem Zustand bzw. bei minimalster Durchmischung des gegebenenfalls klassierten Ausgangszustandes des Harzes bzw. der jeweiligen Konzentrationszonen und Konzentrationsfronten innerhalb der Harzschüttung erfolgen.

Dieses Verfahren berücksichtigt zwei wesentliche Umstände:

1. Erfahrungsgemäß kann eine Vermischung der Harzschüttung im Sinne des Ortswechsels eines Harzkornes in vertikaler Richtung gegenüber der Gesamtschüttung während der Harzaustragung aus einer Kolonne nur vermieden werden, wenn im Abstrom, d.h. in Schwerkraftrichtung vorgegangen wird. Bei einer Aufstromaustragung erfolgt entweder zwangsweise eine hydraulische Verdünnung der festen Harzphase oder aber es muß mit extrem hohen Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb der jeweiligen Kolonne von z.B. 100 m/h gearbeitet werden, die zu einer schnellen mechanischen Zerstörung des Harzes in Rohrleitungen und Armaturen führt.
2. Die Regeneration eines Harzfestbettes mit Lösungen relativ hoher Konzentration, d.h. mit einem Bruchteil an Regeneriermittelvolumen bezogen auf das Schüttvolumen des Harzes, gelingt nur im Abstrom oder Doppelstrom, wegen der osmotischen Schrumpfung des Harzes in Gegenwart von Lösungen hoher Elektrolytkonzentration, nicht dagegen im reinen Aufstrom.

Gemäß einer Abänderung des vorgenannten Verfahrens der Erfindung wird das Harz in einer Beladungskolonne im Doppelstrom beladen, am Boden der Beladungskolonne abgenommen und in eine Regenerierkolonne eingeführt, wobei das in der Regenerierkolonne befindliche Harz regeneriert und gewaschen sowie in die Beladungskolonne zurücktransportiert wird. Dabei wird das Harz entweder im divergierenden Doppelstrom beladen und im konvergierenden Doppelstrom regeneriert und gewaschen oder im konvergierenden Doppelstrom beladen und im divergierenden Doppelstrom regeneriert und gewaschen.

In diesem Zusammenhang bedeutet "konvergierender Doppelstrom" eine Strömungsrichtung vom Kopf bzw. Boden der Kolonne zur Kolonnenmitte. "Divergierender Doppelstrom" bedeutet eine Strömungsrichtung von der Kolonnenmitte zum Kopf bzw. Boden der Kolonne.

Die vorgenannten Betriebsarten der Beladungskolonne können auch zusammenfassend als "Beladung im Aufstrom und/oder Abstrom" bezeichnet werden.

In Abhängigkeit von der Art des zu behandelnden Mediums, der austauschenden Ionen und der Regeneriermittel kann nach bestimmten Betriebszeiten bzw. Betriebszyklen eine Rückspülung des Harzes erforderlich werden, z.B. nach jedem zwanzigsten oder zweihundertsten Zyklus. Gemäß dem Verfahren der Erfindung kann zur Rückspülung ein Teil des beladenen Harzes vom Boden der Beladungskolonne abgenommen und in die Regenerierkolonne eingeführt werden, wobei das in der Beladungskolonne verbliebene und/oder das in der Regenerierkolonne befindliche Harz getrennt rückge-

spült werden, unter allerdings nur grobem Beibehalt von Konzentrationszonen und Konzentrationsfronten innerhalb der gesamten Harzschüttung, jedoch gegebenenfalls unter idealem Beibehalt einer Harzklassierung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Harztransport zwischen Beladungs- und Regenerierkolonne in der Weise erfolgen, daß der Harzeintritt in beide Kolonnen entweder jeweils über die Böden oder jeweils über die Köpfe erfolgt, während der Harzaustrag aus den beiden Kolonnen stets über die beiden Böden vorgenommen wird. Dadurch kommt bei Abstromregeneration jeweils ein Gegenstrom-Regeneriereffekt in dem Sinne zustande, daß der überregenerierte Harzanteil am Regeneriermitteleintritt der Regenerierkolonne identisch ist mit dem Harzanteil, der sich am Austritt des zu behandelnden Mediums der Beladungskolonne befindet und sich mit dem Reinprodukt des Beladungsvorganges zumindest in angenähertem chemischem Gleichgewicht befindet.

Die Maßnahmen der Regeneration und Wäsche gemäß der Erfindung erfolgen stets am kompaktierten Bett und im Abstrom, und zwar in einem Anlagenbereich, der vollständig von der Beladungskolonne getrennt ist. Dabei werden vorzugsweise hochkonzentrierte Regeneriermittel eingesetzt, und zwar Säuren, Basen oder andere gelöste Chemikalien in hoher Konzentration, z.B. 20-60%ige, insbesondere 45-60%ige HNO_3 , 10-32%ige, insbesondere 25-32%ige HCl , 10-40%ige, insbesondere 15-30%ige NaOH , 10-25%iges NH_3 und dergleichen.

Die Regeneration wird so eingestellt, daß das Volumen des konzentrierten Regeneriermittels mindestens $\frac{1}{4}$ des Zwischenvolumens des Harzbettes beträgt, bzw. mindestens 0,075 l pro 1 Harzschüttvolumen.

Die Erfindung betrifft weiterhin Vorrichtungen zur Durchführung der vorgesehenen Verfahren. Erfindungsgemäß können eine oder mehrere Beladungskolonnen vorgesehen werden, die so dimensioniert sind, daß die Beladung unter optimalen Bedingungen durchgeführt werden kann. Weiterhin ist eine getrennte Regenerierkolonne vorgesehen, deren Dimensionierung ebenfalls bezüglich der Regenerations- und Waschbedingungen optimiert ist.

Die Beladungskolonne kann als zylindrische vertikale Kolonne ausgebildet sein, die an den oberen und unteren Teilen glockenartige oder konische Abdeckungen aufweist und unter Einschalten von Absperrventilen, Klappen, Hähnen oder Schiebern mit der Regenerier- und Waschkolonne über Rohrleitungen verbunden ist.

Die Regenerier- und Waschkolonne kann in Form einer zylindrischen, vertikalen Kolonne ausgebildet sein, deren Höhe mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei mal größer als deren Durchmesser ist. Sie kann an ihrem oberen Teil ebenfalls mit einer konischen oder glockenartigen bzw. klöpperbodenartigen Abdeckung und an ihrem unteren Teil mit einem konischen Boden, welcher mit einer Absperrarmatur verbunden ist, ausgestattet sein.

Beide Kolonnen sind mit Rohrleitungen zum Zuführen und Abführen von behandelten Flüssigkeiten, Hilfsflüssigkeiten für den hydraulischen Transport, Flüssigkeiten für die Konditionierung des Harzes (Kühlung, Rückspülung, Klassierung) sowie von Regenerier- und Waschflüssigkeiten versehen. Dabei sind Filtersysteme für die Verteilung und das Sammeln der Flüssigkeiten

vorgesehen, weiterhin Meß- und Regeleinrichtungen, Armaturen sowie pneumatische und/oder elektrische Einrichtungen für die Betätigung der Armaturen.

Das Verfahren und die Vorrichtung der Erfindung bieten insbesondere die folgenden Vorteile:

1. Es können Flüssigkeiten bei variablem Durchsatz und mit schwankender Ionenbeladung unter optimalen hydraulischen und kinematischen Bedingungen behandelt werden, wobei die spezifischen Belastungen $5-100 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^3_{\text{H}}$ betragen können.
2. Die beladenen Harze können unter optimalen hydraulischen und kinetischen Bedingungen im Gegenstrom regeneriert werden, wobei stark konzentrierte Regeneriermittel eingesetzt werden können; die spezifischen Belastungen können $5-25 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^3_{\text{H}}$ betragen.
3. Es können konzentrierte (5-6 N) Eluate bei der Regeneration erhalten werden, und zwar infolge von stark konzentrierten Regeneriermitteln, der Verwendung einer minimalen Verdrängungs- und Waschwassermenge (1,4-2,4 Bettvolumen), der Verringerung von Verdünnungs- und Mischerscheinungen beim Durchqueren des Harzbettes auf ein Minimum und der Möglichkeit einer scharfen Fraktionierung des Eluates.
4. Regeneration und Wäsche erfordern einen minimalen Zeitaufwand (lediglich 12-30 Minuten) und ermöglichen somit kurze Beladungszyklen (30-60 Minuten).

5. Infolge des Einsatzes von stark konzentrierten Regeneriermitteln, der damit verbesserten Reaktionskinetik (Aufhebung des Donnan-Ausschlusses) sowie der günstigeren Gleichgewichtslage können höhere nutzbare Harzkapazitäten erzielt werden.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen und Vorteile der Verfahren und Vorrichtung der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen sowie der folgenden Beschreibung, wobei auf die Zeichnungen Bezug genommen wird. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Fließbild einer Vorrichtung der Erfindung mit Beladung und Regeneration im Abstrom;
- Fig. 2 ein Fließbild einer Vorrichtung der Erfindung mit Beladung und Regeneration im Doppelstrom;
- Fig. 3 ein Fließbild der in Fig. 2 gezeigten Vorrichtung, jedoch mit gegenüber der Fig. 2 umgekehrter Strömungsrichtung bei der Beladung und der Regeneration;
- Fig. 4 ein Fließbild einer anderen Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Fig. 1 mit Beladung im Aufstrom;
- Fig. 5 ein Fließbild einer anderen Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Fig. 4 mit einer weiteren Beladungskolonne.

Die in Fig. 1 gezeigte Vorrichtung weist zwei vertikale Kolonnen 1, 2 auf, die miteinander über eine Leitung 3 und eine Absperrarmatur, z.B. vom Typ einer Absperrklappe 4, verbunden sind. Die Kolonne 1 dient zur Beladung und gegebenenfalls zur Rückspülung, die Kolonne 2 dient zur

Regenerierung und Nachwäsche des Harzes. Das Harz wird auf hydraulischem Wege von der einen Kolonne in die andere befördert, und zwar durch Druckwasser bei geringstmöglicher hydraulischer Verdünnung.

Die Beladungskolonne 1 ist in Form eines vertikalen Zylinders ausgebildet, der an seinem oberen Teil z.B. mit einem Klöpperboden und an seinem unteren Teil mit einem konischen Boden ausgerüstet ist. Die Regenerierkolonne ist entsprechend ausgebildet.

Zu Beginn des Verfahrens während des Beladungsspieles füllt das Harz lediglich die Beladungskolonne und die Verbindungsleitung 3.

Das zu behandelnde Medium tritt durch eine Leitung 5 und ein Ventil 6 am oberen Teil der Beladungskolonne ein und wird gleichmäßig über den gesamten Kolonnenquerschnitt mit Hilfe von Deflektoren oder einem nicht gezeigten Verteilungsrohr oder mehreren verteilt. Das Medium durchquert das Harzbett von oben nach unten, und das behandelte Medium wird am unteren konischen Teil der Kolonne mittels eines nicht gezeigten Sammelrohrs oder mehrerer, die mit Filterelementen ausgestattet sind, über ein Ventil 7 und eine Leitung 8 weggeführt.

Um die Beladung des Harzes bzw. das Fortschreiten der Beladungsfront zu bestimmen, entnimmt man kontinuierlich am unteren Teil der Kolonne eine Probe des behandelten Mediums, und zwar über eine nicht gezeigte Leitung oder mehrere, die mit Filterelementen ausgestattet ist; hierzu dient ein Ventil 9 und eine Leitung 10. Ein daran angeschlossener Analysator 11 mißt die physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften der entnommenen Flüssigkeit und

stellt sie in Beziehung zu einem zuvor eingestellten, gegebenenfalls optimierten Wert.

Als Analysator 11 können pH-Meter, Leitfähigkeitsmesser, eine ionensensitive Elektrode, gegebenenfalls auch im Sinne von Meßdifferenzmessungen oder dergleichen verwendet werden.

Wenn die Analysenwerte der Probe, die anfangs dem Ionen-gleichgewichtsschlupf im zu behandelnden Medium entsprechen, einen vorbestimmten Wert übersteigen, veranlaßt der Analysator 11 das Schließen des Ventils 7 sowie das Öffnen der Absperrarmatur 4 und eines Ventils 20, das zu einer Leitung 24 für die Abführung von in der Regenerierkolonne 2 befindlichen Flüssigkeit gehört.

Infolge des zwischen den miteinander verbundenen Kolonnen gebildeten Druckunterschiedes wird das erschöpfte Harz in die Regenerierkolonne transportiert. Bei der Erläuterung des Verfahrens wird im folgenden davon ausgegangen, daß vor der Regeneration eine Rückspülung der oberen Schüttungshälfte des Harzes erfolgen soll.

Sobald die Grenzfläche Flüssigkeit/Harz (y) beim Absinken einen Niveaudetektor 14 erreicht, veranlaßt dieser das Schließen der Ventile 6 und 12 sowie das Öffnen eines Ventils 15, das sich in einer Leitung 16 befindet.

Gleichzeitig setzt der Niveaudetektor eine Automatik-einrichtung in Gang, die auf die Ventile 4, 6, 7, 12, 15, 17, 19, 20, 21 und 22 wirkt, und zwar entsprechend einem vorbestimmten zeitabhängigen Programm, so daß die Maßnahmen der Rückspülung, des weiteren Transports, und zwar des rückgespülten Harzes von der Beladungskolonne zu der Regenerierkolonne, der Regeneration und Wäsche und

des erneuten Transports des regenerierten Harzes in die Beladungskolonne zurück, unter optimalen Bedingungen stattfinden.

Das anfänglich in der Beladungskolonne verbliebene Harz wird mittels Wasser angehoben, das über das Ventil 15 und die Leitung 16 einströmt. Die Flüssigkeit durchquert das Harzbett von unten nach oben und bewirkt dabei eine Expansion des Harzes in der Größenordnung von 50-100%. Das Rückspülwasser tritt zusammen mit feinen Harzteilchen und gegebenenfalls Verunreinigungen über das Ventil 17 und die Leitung 18 aus.

Am Ende der Rückspülung veranlaßt die Programmsteuerung das Schließen der Ventile 15 und 17 und das Öffnen der Ventile 6 und 12. Das in der Beladungskolonne 1 befindliche und nunmehr rückgespülte Harz wird nun ebenfalls in die Regenerierkolonne überführt.

Die Programmsteuerung veranlaßt nun das Schließen der Ventile 6 und 12 sowie das Öffnen des Ventils 19. Das konzentrierte Regeneriermittel tritt über die Leitung 23 am oberen Teil der Regenerierkolonne 2 ein, wird mit Hilfe nicht gezeigter Verteileinrichtungen gleichmäßig verteilt und durchquert das Harzbett von oben nach unten. Das abströmende Medium wird am unteren Teil mittels eines nicht gezeigten Sammelrohres oder mehrerer, das mit Filterelementen ausgestattet ist, über das Ventil 20 und eine Leitung 24 entfernt.

Anschließend wird über eine Leitung 25 und das Ventil 21 Waschflüssigkeit, z.B. Waschwasser, eingegeben. Die Produkte der Regeneration werden über ein Ventil 22 und eine Leitung 26 verdrängt und ausgewaschen.

Am Ende des Regenerations-/Waschschrilles veranlaßt die Programmsteuerung den hydraulischen Transport des regenerierten Harzes in die Beladungskolonne. Zunächst werden die Ventile 21 und 22 geschlossen und die Ventile 4, 27 und 28 geöffnet. Das Transportmedium gelangt über eine Leitung 29 an den oberen Teil der Regenerierkolonne und schiebt das Harzbett von oben nach unten aus Kolonne 2 und von unten nach oben in die Kolonne 1. Die Transportflüssigkeit wird über das Ventil 15 und eine Leitung 16 abgeführt.

Am Ende des Transportschrittes veranlaßt die Programmsteuerung die Schließung der Ventile 4, 27 und 28 sowie das Öffnen der Ventile 6 und 7, womit ein neuer Beladungszyklus beginnen kann.

Die Ausführungsform gemäß Figur 2 betrifft die Konstruktion und die Wirkungsweise einer Vorrichtung der Erfindung im Doppelstrom gemäß der Erfindung.

Die Vorrichtung gemäß Figur 2 weist zwei vertikale Kolonnen 31, 32 auf, die über eine Leitung 33 mit einem Absperrventil 34 verbunden sind.

Die Beladungskolonne und die Regenerierkolonne sind in Form eines vertikalen Zylinders ausgebildet, der an seinem oberen und unteren Ende mit einer konischen Abdeckung versehen ist.

Zu Beginn des Verfahrens füllt das Harz die Beladungskolonne 31 und die Verbindungsleitung 33.

Das zu behandelnde Medium wird über eine Leitung 35 und ein Ventil 36 am Mittelteil der Beladungskolonne eingeführt, in zwei Hälften aufgeteilt und gleichmäßig über den gesamten Querschnitt der Kolonne mit Hilfe einer nicht gezeigten Verteilungsleitung oder mehrerer verteilt. Die beiden Flüssigkeitsströme durchqueren das Harzbett von unten nach oben bzw. von oben nach unten. Das behandelte abströmende Medium wird am oberen konischen Teil mittels einer nicht gezeigten Sammelleitung, die mit Filterelementen ausgestattet ist, oder mehrerer, sowie mittels eines Ventils 37 und einer Leitung 38 abgeführt. Am unteren konischen Teil dient ein nicht gezeigtes, entsprechend ausgerüstetes Sammelrohr oder mehrere, ein Ventil 39 und eine Leitung 40 für den gleichen Zweck.

Ein Analysator 41 meldet, wenn die beiden Teilmengen des Harzes erschöpft sind.

Wenn die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer bei Durchbruch der Beladungszone entnommenen Flüssigkeitsprobe eine festgelegte Meßgröße übersteigen, veranlaßt der Analysator 41 das Schließen der Ventile 36, 37 und 39, die Öffnung der Absperrklappe 34 und eines Ventils 42, das sich in einer Leitung 43 für die Einführung von Transportflüssigkeit befindet, sowie die Öffnung eines Ventils 44, das in einer Leitung 45 für das Wegführen von in der Regenerierkolonne vorhandener Flüssigkeit angeordnet ist.

Bei der folgenden Beschreibung des Verfahrens wird davon ausgegangen, daß vor der Regenerierung eine Rückspülung des gesamten Harzes erfolgen soll.

Infolge des zwischen den zwei miteinander verbundenen Kolonnen herrschenden Druckunterschieds wird die Hälfte des beladenen Harzes in die Regenerierkolonne 32 überführt. Sobald die Grenzfläche Flüssigkeit/Harz (y) einen Niveaudetektor 46 erreicht, veranlaßt dieser das Schließen der Ventile 34 und 42. Weiterhin setzt er eine Automatik in Gang, die auf die Ventile 34, 36, 37, 39, 42, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55 und 56 einwirkt, und zwar entsprechend eines zeitabhängigen festgelegten Programms, gemäß dem die Maßnahmen der Rückspülung, des Transports der Harzanteile von der Beladungskolonne in die Regenerierkolonne, der Regeneration und der Wäsche des beladenen Harzes und des Rücktransports des regenerierten Harzes in die Beladungskolonne unter optimalen Bedingungen stattfinden.

Das in der Beladungskolonne 31 verbliebene Harz wird mittels Wasser expandiert, das über eine Leitung 57 und das Ventil 47 einströmt. Die Flüssigkeit durchquert das Harzbett von unten nach oben und bewirkt eine Expansion in der Größenordnung von 60%. Sie wird zusammen mit feinen Harzteilen und gegebenenfalls Verunreinigungen über eine Leitung 58 und das Ventil 48 entfernt.

Das in die Regenerierkolonne überführte Harz wird gleichzeitig mittels Wasser, das über die Leitung 59 und das Ventil 49 eingeführt wird, expandiert. Die Flüssigkeit durchquert das Harzbett von unten nach oben und wird zusammen mit feinen Harzteilen über die Leitung 45 und das Ventil 44 abgeführt.

Am Ende der Rückspülung veranlaßt die Programmsteuerung das Schließen der Ventile 47, 48 und 49 und das Öffnen der Ventile 42 und 34, so daß das gesamte, in der Beladungskolonne befindliche Harz in die Regenerierkolonne überführt werden kann.

Anschließend veranlaßt die Programmsteuerung die Schließung der Ventile 42, 34 und 44 und das Öffnen der Ventile 50, 51 und 52. Das konzentrierte Regeneriermittel tritt über die Leitungen 61 und 62 an den beiden Enden der Regenerierkolonne 32 ein, wird mit Hilfe einer oder mehrerer, nicht gezeigter Verteileinrichtungen gleichförmig verteilt und durchquert das Harzbett von oben nach unten bzw. von unten nach oben. Die konvergierenden Flüssigkeiten werden mit Hilfe von nicht gezeigten Sammelrohren, die mit Filterelementen versehen sind, über die Leitungen 50 bzw. Ventil 60 am mittleren Teil der Kolonne abgeführt.

Das Waschwasser wird über die Leitungen 64 und 65 und die Ventile 54 und 55 an den beiden Enden der Regenerierkolonne eingeführt. Die Regenerierprodukte werden über Leitung 63 und Ventil 53 abgeführt.

Am Ende des Regenerierschrittes wird das regenerierte und gewaschene Harz hydraulisch in die Beladungskolonne zurücktransportiert. Hierzu veranlaßt die Programmsteuerung das Schließen der Ventile 53, 54 und 55 und das Öffnen der Armaturen 56, 34 und 48. Die Transportflüssigkeit kommt über die Leitung 66 zum oberen Teil der Regenerierkolonne und schiebt das Harzbett von oben nach unten. Die Transportflüssigkeit wird über die Leitung 58 und das Ventil 48 abgeführt.

Am Ende des Harztransports veranlaßt die Programmsteuerung das Schließen der Armaturen 56, 34 und 48 und das Öffnen der Ventile 36, 37 und 39, wonach ein neuer Beladungstakt beginnen kann.

Aus dem in Figur 3 gezeigten Fließbild ist die gleiche Vorrichtung wie in Figur 2 ersichtlich. Auf eine Beschreibung der Vorrichtungsteile wird daher verzichtet. Lediglich die Strömungsrichtungen bei Beladung bzw. Regeneration und Wäsche sind gegenüber der Figur 2 umgekehrt, d.h. die Beladung des Harzes erfolgt im konvergierenden Doppelstrom und das beladene Harz wird im divergierenden Doppelstrom regeneriert und gewaschen.

Die aus Figur 4 ersichtliche Vorrichtung umfaßt eine Beladungskolonne 67 mit Düsenboden 68 und 69, zwischen denen sich das Harz 70 befindet. Die Beladungskolonne ist an ihrem unteren Teil mit einer

Leitung bzw. mehreren für den Abtransport des Harzes versehen; diese Leitung bildet mit den Absperrklappen 72 und einer Transportleitung 73 eine Verbindung mit dem oberen Teil einer Regenerierkolonne 74.

Die Kolonne 74 für die Regeneration und Wäsche ist an ihrem unteren Teil mit einer Filterplatte 75 versehen, weiterhin mit einer Leitung für den Abtransport des Harzes über die Absperrklappen 76 und eine Transportleitung 77 zu dem oberen Teil der Beladungskolonne 67.

Die zu behandelnde Flüssigkeit tritt über die Leitung 78 und ein Ventil 79 in den unteren Teil der Beladungskolonne 67 ein, wird mittels des Düsenbodens 68 gleichförmig über den gesamten Kolonnenquerschnitt verteilt und durchquert das Harzbett 70 von unten nach oben. Die behandelte Flüssigkeit wird am oberen Teil nach Durchqueren des Düsenbodens 69 über ein Ventil 80 und eine Leitung 81 weggeführt.

Die Erschöpfung des Harzes wird mit einem Analysator 82 bestimmt. Wenn der Ionenschlupf einen festgelegten Wert übersteigt, veranlaßt der Analysator 82 die Schließung der Ventile 79 und 80 und setzt eine Programmsteuerung in Gang, die auf die Klappe 72 und 76 sowie auf Ventile 83, 84, 85, 87, 88 und 89 wirkt, und zwar nach einem vorgegebenen Zeitablauf, so daß die Maßnahmen des Transports des erschöpften Harzes in die Regenerierkolonne 74, der Regeneration, der Wäsche und des Transports des regenerierten Harzes zurück in die Beladungskolonne unter optimalen Bedingungen und innerhalb von insgesamt maximal 50 Minuten erfolgen können.

Für den Transport des erschöpften Harzes zu der Regenerierkolonne wird die behandelte Flüssigkeit über die Leitung 89 und das Ventil 83 eingeleitet und schiebt das erschöpfte Harz von oben nach unten durch die Absperrklappen 72 und die Transportleitung 73 in die Regenerierkolonne 74. Die Transportflüssigkeit wird über die Filterplatte 75 sowie über ein Ventil 84 und eine Leitung 90 abgeführt.

Wenn der Transport beendet ist, werden die Klappen 72 geschlossen. Die Regenerierflüssigkeit wird über eine Leitung 91 und das Ventil 85 am oberen Teil der Kolonne eingeführt. Die Waschflüssigkeit wird über eine Leitung 94 und das Ventil 87 eingeleitet. Das abströmende Medium wird über die Filterplatte 75 und das Ventil 88 sowie die Leitung 93 abgeführt. Das regenerierte und gewaschene Harz wird von neuem auf hydraulischem Wege in die Beladungskolonne transportiert. Die Transportflüssigkeit wird über eine Leitung 94 und das Ventil 87 eingegeben. Das Harz wird von oben nach unten durch die Absperrklappen 76 und die Leitung 77 geschoben und von oben in die Beladungskolonne eingegeben. Die Transportflüssigkeit wird über das Ventil 88 und eine Leitung 95 am unteren Teil der Beladungskolonne abgeführt.

Figur 5 zeigt das Fließbild einer Vorrichtung der Erfindung mit zwei Beladungskolonnen 96 und 97 und eine Kolonne für Regeneration und Wäsche 98. Weiterhin vorgesehen sind Absperrventile 99, 100, 101, 102 und 103 sowie Transportleitungen 104 und 104a für das Harz.

Die zu behandelnde Flüssigkeit, z.B. mit einem Gehalt von 3 g/l HNO_3 , tritt über eine Leitung 105 und ein Ventil 106 am Boden der Beladungskolonne 96 ein und durchquert das Harzbett, z.B. mit einer Geschwindigkeit von 40-50 m/h von unten nach oben. Die behandelte Flüssigkeit wird über ein Ventil 110 und eine Leitung 108 weggeführt und weist z.B. einen Gehalt von 1-3 mg/l HNO_3 auf.

Das Harz kann z.B. ein stark basisches, anionisches, makroporöses Harz auf der Basis von Polystyrol sein, z.B. DUOLITE A 161 CI.

Wenn das Harz erschöpft ist, veranlaßt ein pH-Meter 109 die Schließung der Ventile 106 und 110 sowie die Öffnung der Ventile 111 und 112. Die zu behandelnde Flüssigkeit wird nun in die Beladungskolonne 97 geleitet, wobei der Ionenschlupf (NO_3) durch ein pH-Meter 113 überwacht wird. Während der Behandlung der Flüssigkeit in der Beladungskolonne 97 wird das in der Beladungskolonne 96 befindliche, erschöpfte Harz zur Regeneration und Wäsche in die Regenerierkolonne 98 überführt.

Der Transport in die Regenerierkolonne, die Regeneration, die Wäsche und der Rücktransport in die Beladungskolonnen werden durch Programmsteuerungen vorgenommen, die durch pH-Meter 109 und 113 in Gang gesetzt werden.

Die Flüssigkeit für den Transport des erschöpften Harzes in die Regenerierkolonne 98, z.B. behandelte Flüssigkeit mit einem Gehalt von 1-3 mg/l HNO_3 , wird über eine Leitung 114 und die Ventile 115 bzw. 116

eingeführt und über ein Ventil 117 und eine Leitung 118 aus der Regenerierkolonne entfernt. Der Harztransport erfolgt über die Armaturen 99, 100 und über die Leitung 104. Die Regeneration des beladenen, in der Nitrat-Form befindlichen Harzes erfolgt z.B. mit einer 30%igen NaOH-Lösung, und zwar in einer Menge von z.B. 40 g NaOH/l Harz und bei einer Durchsatzleistung von z.B. 20 Bettvolumen/h.

Die 30%ige NaOH-Lösung wird über eine Leitung 119 und ein Ventil 120 eingegeben, bei obigem Beispiel innerhalb von drei Minuten. Die Verdrängung der NaOH-Lösung aus dem Harzbett und das Waschen des regenerierten Harzes erfolgt mit behandelter Flüssigkeit, die über eine Leitung 121 und ein Ventil 122 eingeführt wird, und zwar in einer Menge von z.B. 6 Bettvolumen und bei einer Durchsatzleistung von wiederum 20 Bettvolumen/h. Die Dauer der Wäsche beträgt so nur 18 Minuten und die Gesamtdauer von Regeneration und Wäsche nur 21 Minuten. Die Regenerier- und Waschflüssigkeiten werden über ein Ventil 123 und eine Leitung 124 entfernt.

Der Rücktransport des regenerierten Harzes in die Beladungskolonnen 96 und 97 erfolgt z.B. innerhalb von 7 Minuten mit behandelter Flüssigkeit, und zwar in einer Menge von 1,5 Bettvolumen. Das Transportwasser, das über die Leitung 121 und das Ventil 122 eintritt, schiebt das Harz von oben nach unten, wobei das Harz durch das Absperrventil 101 und die Leitung 104a zu dem oberen Teil der Beladungskolonne 96 (oder 97) über Ventil 102 (oder 103) transportiert wird. Die Transportflüssigkeit wird über ein Ventil 125 oder 126 und eine Leitung 127 (oder 128) entfernt.

Für Hin- und Rücktransport des Harzes sowie Regeneration und Nachwäsche werden bei diesem Beispiel insgesamt je Beladungskolonne nur 35 Minuten benötigt, so daß die einzelne Beladungskolonne selber für nur 35 Minuten Taktzeit dimensioniert zu werden braucht.

p 9513/80 EU
M/ad-ab

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ionenaustausch in Flüssigkeiten an einem Harzfestbett im Kurztakt mit Gegenstromregenerierung, wobei das Harz beladen, regeneriert, gewaschen und gegebenenfalls rückgespült wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz in einer Beladungskolonne (1, 67, 96, 97) im Abstrom oder Aufstrom beladen, nach Beladung am Boden der Beladungskolonne abgenommen und derart in eine Regenerierkolonne (2, 74, 98) eingeführt wird, daß dort extern im Gegenstrom und zugleich im Abstrom regeneriert und gewaschen wird, und daß das regenerierte und gewaschene Harz in gleicher Weise, d.h. am Boden der Regenerierkolonne abgenommen und in die Beladungskolonne zurücktransportiert wird, wobei Hin- und Rücktransport des Harzes in weitgehend kompaktem Zustand und bei minimaler Durchmischung des gegebenenfalls klassierten Ausgangszustandes des Harzes bzw. der jeweiligen Beladungszonen und Konzentrationsfronten innerhalb der Harzschüttung erfolgen.

...2

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz in einer Beladungskolonne (31) im Doppelstrom beladen, am Boden der Beladungskolonne abgenommen und in eine Regenerierkolonne (32) eingeführt und das in der Regenerierkolonne befindliche Harz regeneriert und gewaschen sowie über den Boden der Regenerierkolonne zurücktransportiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz im divergierenden Doppelstrom beladen und im konvergierenden Doppelstrom regeneriert und gewaschen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz im konvergierenden Doppelstrom beladen und im divergierenden Doppelstrom regeneriert und gewaschen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Rückspülung ein Teil des beladenen Harzes vom Boden der Beladungskolonne (1, 31, 67, 96, 97) abgenommen und in die Regenerierkolonne (2, 32, 74, 98) eingeführt und das in der Beladungskolonne verbliebene und/oder das in der Regenerierkolonne befindliche Harz getrennt rückgespült werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Harz am Boden oder am Kopf der Regenerierkolonne (2, 32, 74, 98) eingeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß das regenerierte und gewaschene Harz am Boden oder am Kopf der Beladungskolonne (1, 31, 67, 96, 97) eingeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Harz mit einer hochkonzentrierten Lösung regeneriert.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

- a) mindestens eine Beladungskolonne (1, 67, 96, 97)
- b) Einrichtungen am Kopf der Beladungskolonne zur Zuführung des Mediums, Abführung des Rückspülmediums und gegebenenfalls Einführung des regenerierten Harzes sowie gegebenenfalls Abführung des behandelten Mediums,
- c) Einrichtungen am Boden der Beladungskolonne zur Zuführung des Rückspülmediums, Abführung des behandelten Mediums, Abführung des beladenen und Einführung des regenerierten Harzes, und gegebenenfalls Zuführung des zu behandelnden Mediums,
- d) eine Regenerierkolonne (2, 74, 98)
- e) Einrichtungen am Boden der Regenerierkolonne zur Abführung des regenerierten Harzes, Abführung der Regenerier- und Waschmedien zur Einführung des Rückspülmediums, sowie gegebenenfalls zum Einführen des beladenen Harzes,
- f) Einrichtungen am Kopf der Regenerierkolonne zur Einführung von Regenerier- und Waschmedien, Abführung der Rückspülmedien und gegebenenfalls Einführung des beladenen Harzes,
- g) Einrichtungen zum Unterbrechen einer Verbindung zwischen Beladungs- und Regenerierkolonne.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch

- a) mindestens eine Beladungskolonne (31),
- b) Einrichtungen am Kopf der Beladungskolonne zum Abführen des Rückspülmediums und eines Teils des behandelten Mediums sowie gegebenenfalls zur Einführung eines Teils des zu behandelnden Mediums,
- c) Einrichtungen in der Mitte der Beladungskolonne zur Einführung des zu behandelnden Mediums und gegebenenfalls zur Abführung des behandelten Mediums.
- d) Einrichtungen am Boden der Beladungskolonne zum Abführen eines Teils des behandelten Mediums, zum Abführen des beladenen Harzes, zum Einführen des Rückspülmediums, zum Einführen des regenerierten Harzes sowie gegebenenfalls zum Zuführen des zu behandelnden Mediums,
- e) eine Regenerierkolonne (32),
- f) Einrichtungen am Boden der Regenerierkolonne zum Abführen eines Teils der Regenerier- und Waschmedien sowie zum Einführen des Rückspülmediums und des beladenen Harzes, und gegebenenfalls Zuführung eines Teils der Regenerier- und Waschmedien,
- g) Einrichtungen in der Mitte der Regenerierkolonne zur Einführung von Regenerier- und Waschmedien sowie gegebenenfalls zum Abführen derselben,
- h) Einrichtungen am Kopf der Regenerierkolonne zum Wegführen und gegebenenfalls zum Zuführen eines Teils der Regenerier- und Waschmedien sowie zur Abführung des Rückspülmediums,
- i) Einrichtungen zum Unterbrechen einer Verbindung zwischen Beladungs- und Regenerierkolonne.

Fig.1

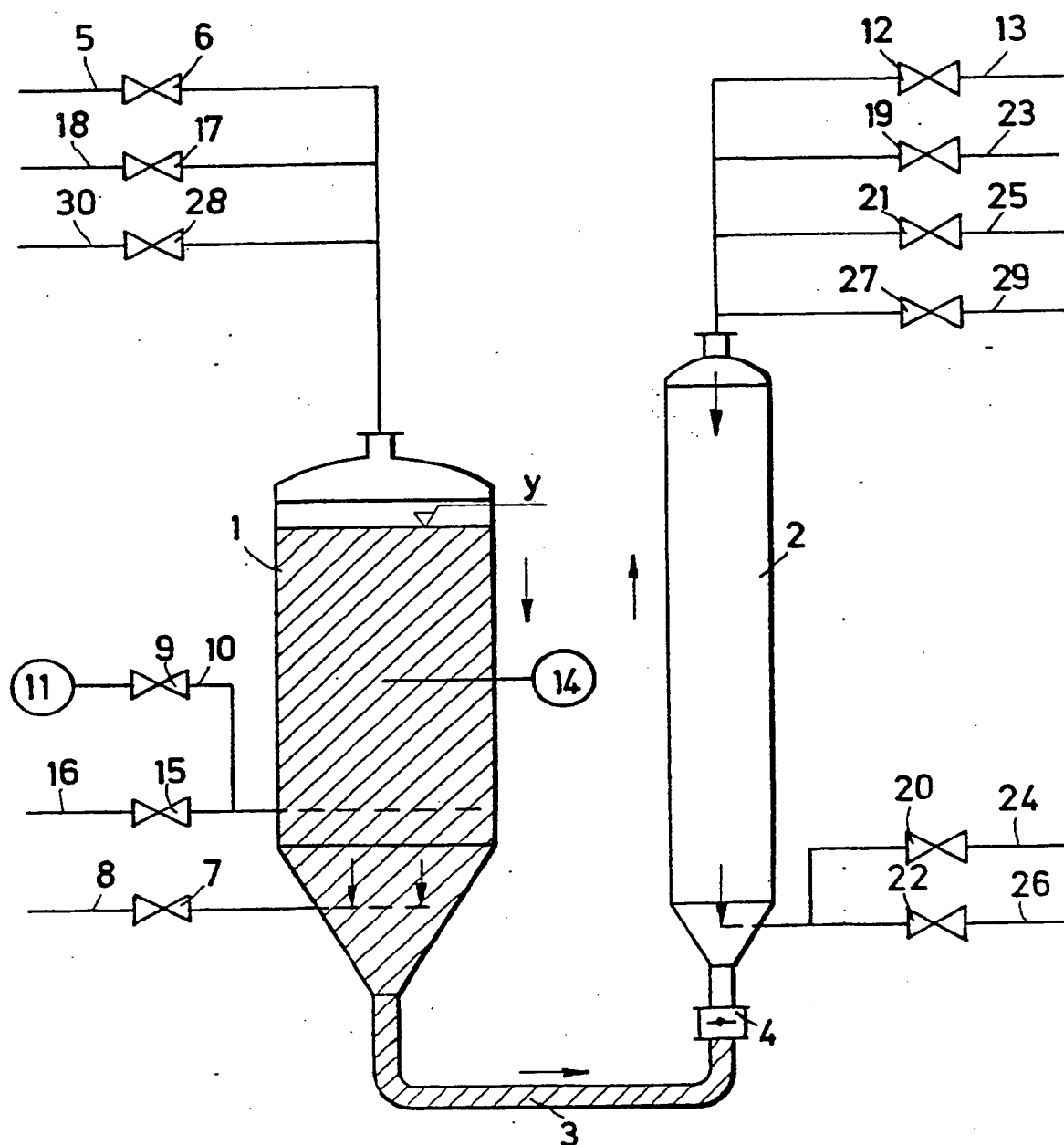
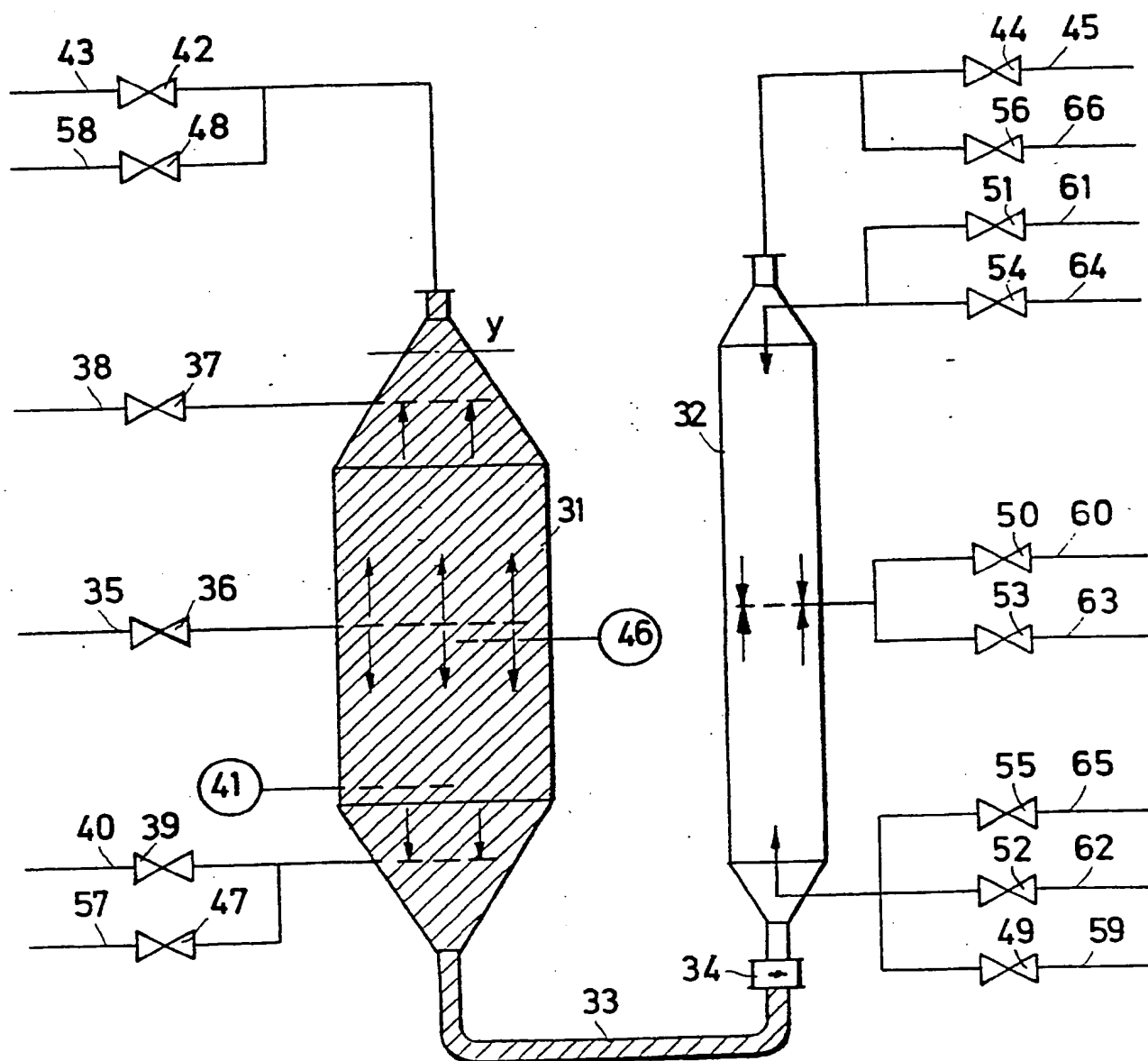


Fig.2



0013912

3/5

Fig.3

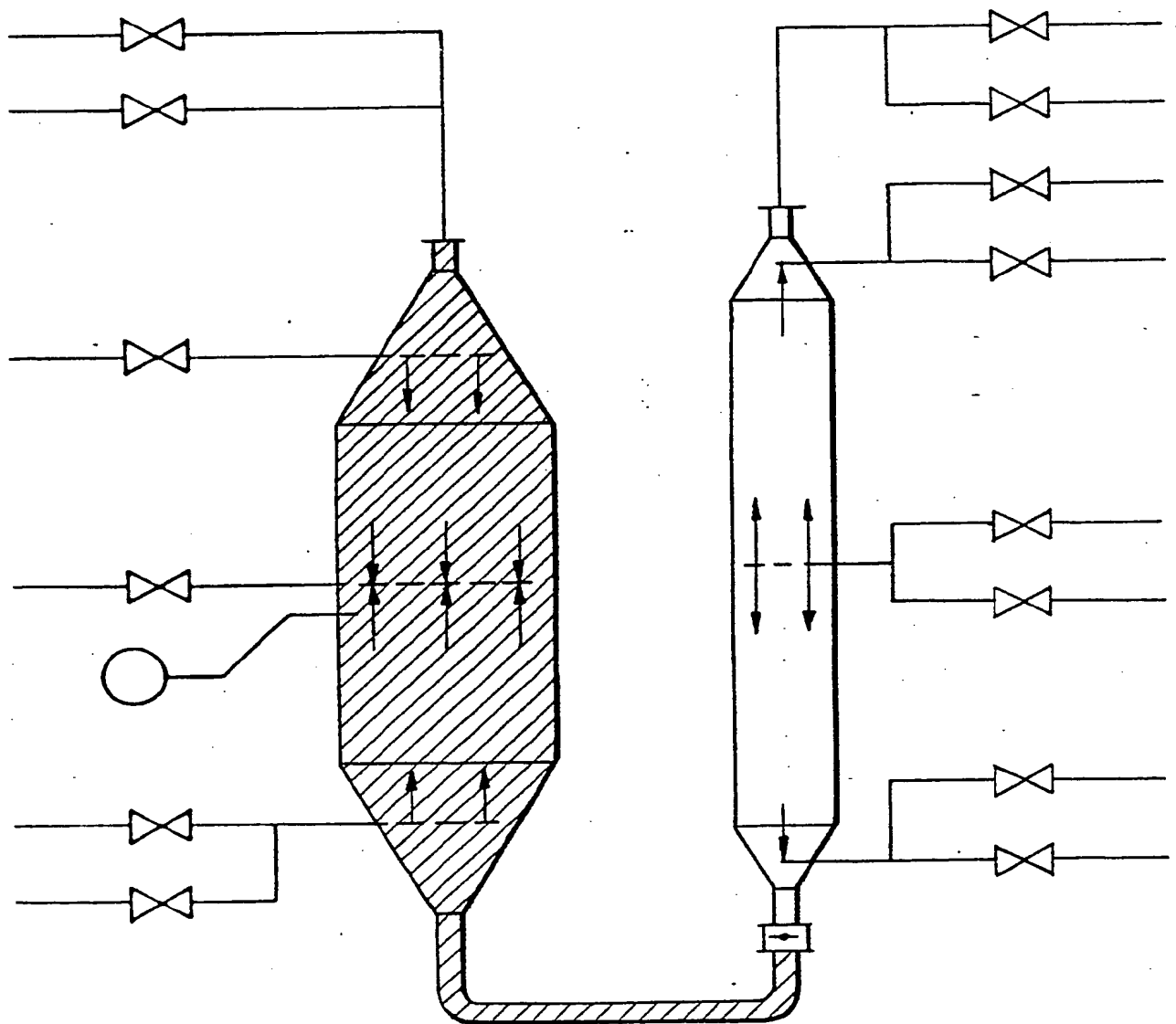


Fig.4

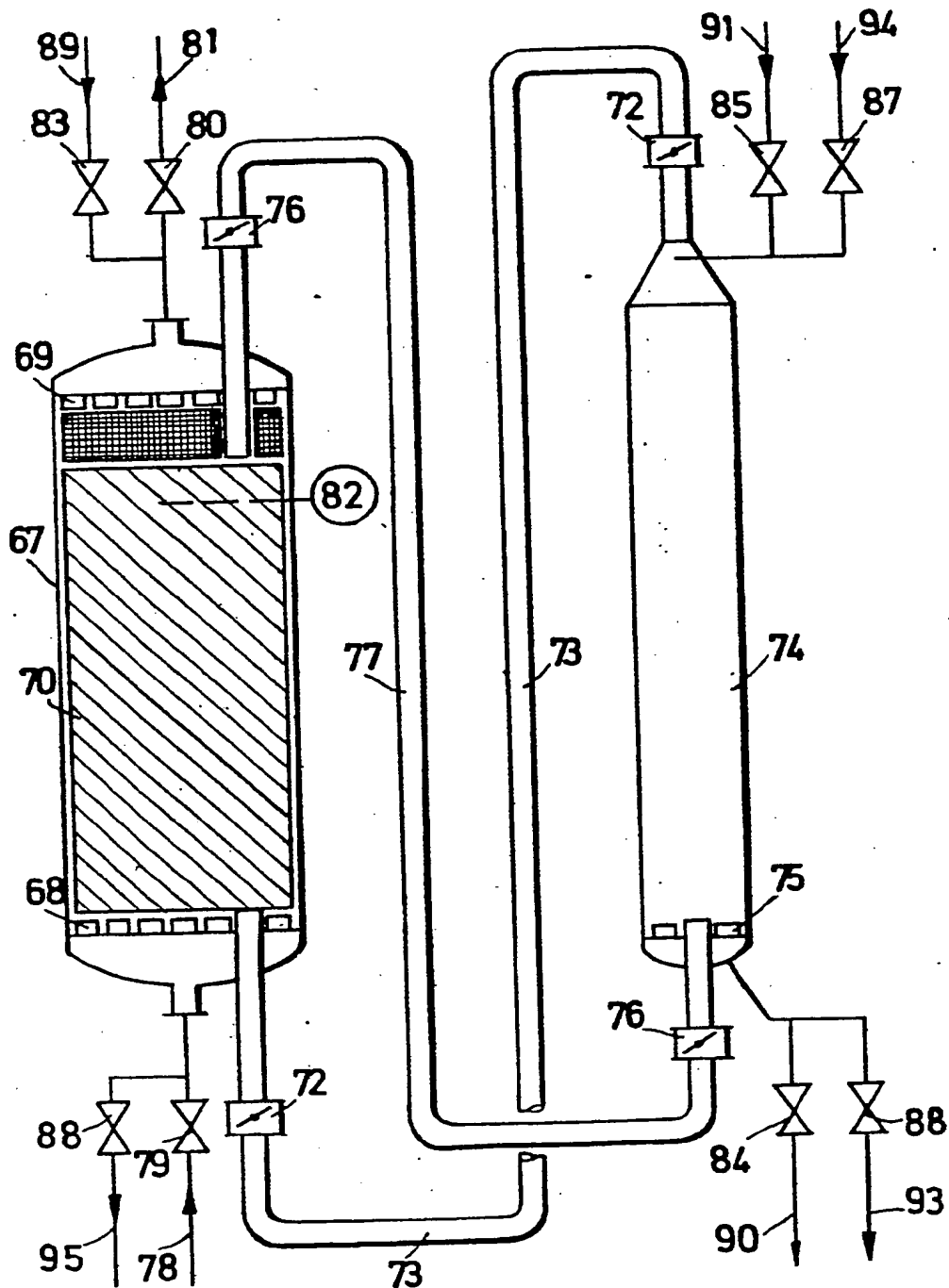
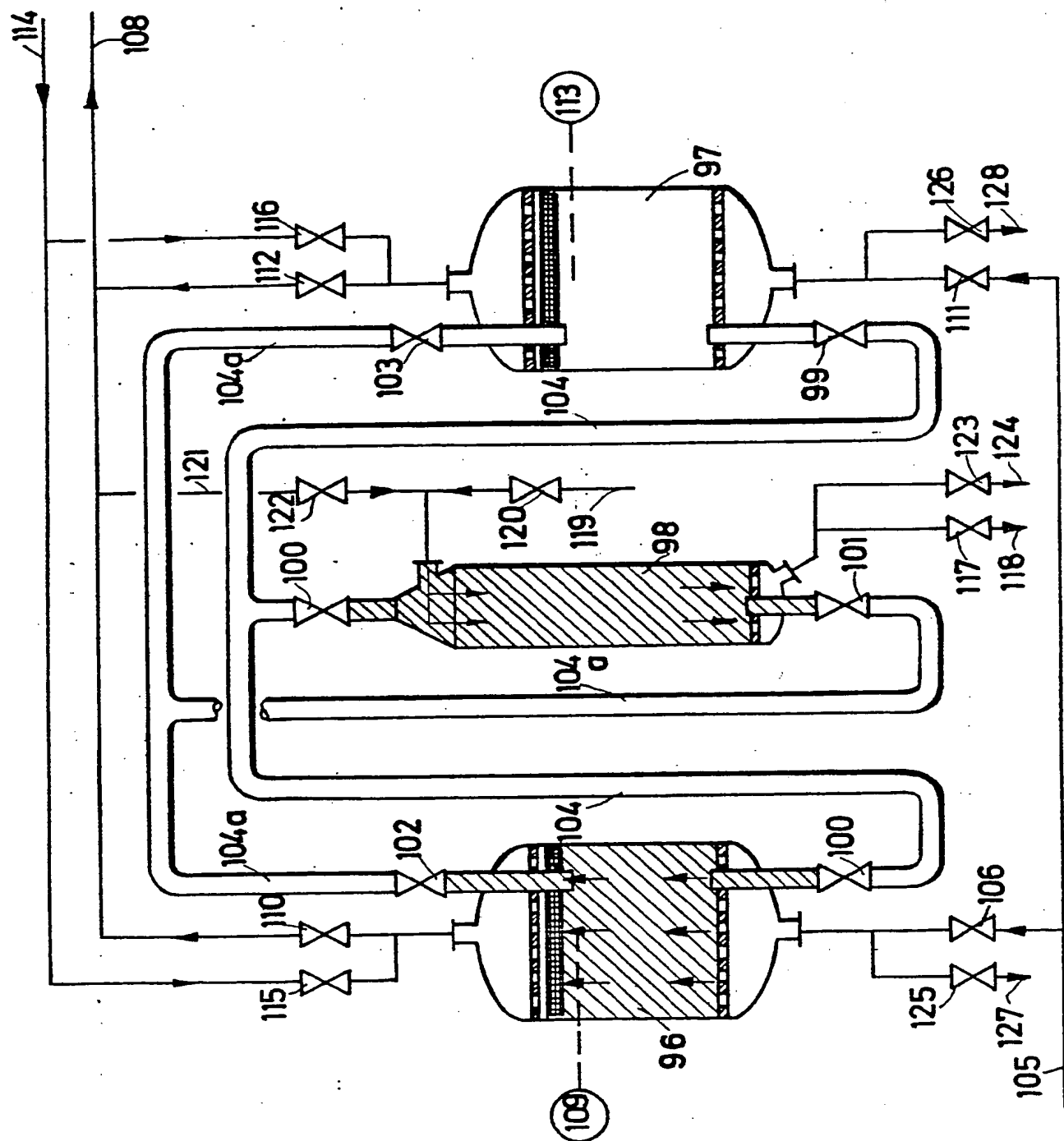


Fig.5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013912

Internationale Anmeldung

EP 80 10 0123

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A - 1 442 925</u> (UNION TANK CAR CO.) * Seiten 8-12 *	1,6,7,9	B 01 J 47/10 49/00
	--		
	<u>US - A - 3 394 079</u> (MILLER) * Spalte 3, Zeilen 15-75; Spalte 4, Zeilen 1-75; Spalte 5, Zeilen 1-64 *	1,5-7,9	
	--		
	<u>DE - A - 2 314 835</u> (ILLINOIS WATER TR.) * Seite 7, Absatz 2; Seite 8, Absätze 1,2 *	1,2,6,7,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7) B 01 J 47/10 49/00
	--		
A	<u>DE - A - 1 941 391</u> (PERMUTIT)		
A	<u>US - A - 3 595 784</u> (BUTTERWORTH)		

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: nichtschriftliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenor:	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25-04-1980	WENDLING	